

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-225641

(43)Date of publication of application : 20.09.1988

---

(51)Int.Cl. C08L 23/02  
C08K 3/22  
C08K 3/38  
C08K 5/11  
C08K 5/12

---

(21)Application number : 62-058774 (71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1987 (72)Inventor : HOSHI KAZUO

NAKAGAWA YOSHIO

---

## (54) FLAME-RETARDING OLEFIN POLYMER COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title polymer composition prevented from marked surface denaturation and deterioration of its chemical resistance, by adding a hydrated metal compound and a dicarboxylic acid (anhydride)derivative to an olefin polymer.

**CONSTITUTION:** A flame retarding olefin polymer composition containing 100pts. wt. olefin polymer (A) (e.g., ethylene/vinyl acetate copolymer), 50W300pts.wt. hydrated metal compound (B) (e.g., magnesium hydroxide) and 0.1W30pts.wt. dicarboxylic acid derivative or its anhydride (C) (e.g., maleic anhydride-treated polybutadiene). By kneading compounds B and C together, both compounds are combined to form a double salt; therefore the surface of the resin composition can be prevented from marked denaturation and deterioration of chemical resistance.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁 (JP)      ⑪ 特許出願公開  
**⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-225641**

|                        |      |         |                       |
|------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑬ Int.Cl. <sup>1</sup> | 識別記号 | 厅内整理番号  | ⑯公開 昭和63年(1988)9月20日  |
| C 08 L 23/02           |      | 7602-4J |                       |
| C 08 K 3/22            | KEC  | 6845-4J |                       |
| 3/38                   | KEF  | 6845-4J |                       |
| 5/11                   | KEQ  | 6845-4J |                       |
| 5/12                   |      |         | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁) |

⑭発明の名称 阻燃オレフィン系樹脂組成物

⑮特 願 昭62-58774  
 ⑯出 願 昭62(1987)3月16日

⑰発明者 星 和 雄 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ペークライト株式会社内  
 ⑱発明者 中川 肇 夫 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ペークライト株式会社内  
 ⑲出願人 住友ペークライト株式会社 東京都港区三田3丁目11番36号

### 明細書

#### 1. 発明の名称 阻燃オレフィン系樹脂組成物

#### 2. 特許請求の範囲

下記の(A)～(C)の成分を含有することを特段とする阻燃オレフィン系樹脂組成物。

(A) オレフィン系樹脂 100重量部  
 (B) 水和金属化合物 50～300重量部  
 (C) ジカルボン酸誘導体、又は無水ジカルボン酸誘導体 0.1～30重量部

#### 3. 発明の詳細な説明

##### (座標上の利用分野)

本発明は、又々発生による燃焼によつても、ハロゲン系の有害且つ麻痺性ガスを発生しない特に電線・ケーブルへの適用を目的とした阻燃オレフィン系樹脂組成物に関するものである。

### (従来技術)

従来、電線、ケーブルをはじめ電器製品の绝缘材として多用されているポリオレフィン組成物に難燃性を付与するためには、ポリオレフィンにハロゲン化合物と三酸化アンチモンを添加することにより達成されていた。しかるにこれらの組成物はハロゲン組成物であり燃焼時にハロゲン化ガスを発生するので人体に有害であり、かつ金属が溶融されるので好ましくなかった。また充電量が多く視界が悪いため、火災時の人の避難および消火活動は著しく制限されていた。特に、最近は、安全面からこのようなハロゲン系ガスを発生しないことが強く要望されるようになってきた。このような情勢を踏まえ、難燃性、有害性の非常に少ない水和金属化合物である無機系阻燃剤が注目されるようになってきた。

近年難燃性を付与するために、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等を多量に充填する樹脂組合物となっているが、

■ 水酸化マグネシウムは空気中の水分および二

BEST AVAILABLE COPY

## 特開昭63-225641(2)

酸化銀等と反応して炭酸マグネシウムを生成し、樹脂組成物表面に炭酸マグネシウムの結晶白色物が生成する。

④ 水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムは、酸・アルカリの耐薬品性が著しく劣り、樹脂組成物の表面から、容易に溶解し溶出する。

特にpH2程度の強酸に対しても、著しく溶出し、表面品質を落さやすい。

等の問題があり、電線ケーブルの実用化が遅れる原因となっていた。

## (発明の目的)

従って本発明の目的とするところは、これら水和金属化合物を含むことにより起こる表面の劣化および、耐薬品性の著しい低下を防止する樹脂組成物を提供するものである。

## (発明の構成)

本発明の質地性樹脂組成物は、

- (A) オレフィン系樹脂 100重量部
- (B) 水和金属化合物 50～300重量部
- (C) ジカルボン酸誘導体又は

$M_{2}O \cdot nH_2O$  ; 又は  $M(OH)_n$  、水酸化マグネシウム ( $MgO \cdot H_2O$  ; 又は  $Mg(OH)_2$ ) 、水酸化カルシウム ( $CaO \cdot H_2O$  又は  $Ca(OH)_2$ ) 、水酸化バリウム ( $BaO \cdot BaO$  又は  $BaO \cdot 9H_2O$ ) 、酸化ジルコニウム水和物 ( $ZrO \cdot nH_2O$ ) 、酸化錫水和物 ( $TiO \cdot H_2O$ ) 、強酸性炭酸マグネシウム ( $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ) 、ハイドロタルサイト ( $CaMg(OH)_4 \cdot 4H_2O$ ) 、ドクソナイト ( $NaCO_3 \cdot 1H_2O \cdot 6H_2O$ ) 、硼砂 ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) 、ホウ酸亜鉛 ( $ZnB_4O_7 \cdot 22H_2O$ ) 等である。これらの添加量として50重量部以下では、所望の強酸効果を得にくく、また300重量部以上では抗張力等の機械的性が低下し、また押出加工性が悪くなる。また特性に応じ、上記の二種以上組み合わせて何ら差しつかえない。更に、樹脂との相溶性及び加工性を改良する為に上記水和金属化合物にカッピング剤、脂肪酸、脂肪酸金属等の任意の表面処理を施してもよい。ジカルボン酸誘導体としてはショウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アシビン酸、セメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和型、マル酸、マレイ

## 無水ジカルボン酸誘導体

## 9.1～3.0重量部

を含有してなる難燃オレフィン系樹脂組成物であり、ジカルボン酸誘導体、又は無水ジカルボン酸誘導体を含有することによって焼却・ケーブルの樹脂表面の劣化および耐薬品性の低下防止を挙げとするものである。

本発明において、オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、エチレンとオレフィンとの共重合体、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレンエチルアクリレートコポリマー、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム等が上げられる。

本発明において使用される水和金属化合物としては、水和金属化合物が、分解開始温度が150～450℃の範囲にあって一般式  $M_xO_y \cdot nH_2O$  (ここに M は金属、x, y は金属の原子価によって定まる) 以上の整数、X は含有結合水を示す数) で表わされる化合物又は酸化物を含む複雑であり具体的には、例えば水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ ) 、

シ酸等の不飽和型フタル酸、イソフタル酸、テラフタル酸等の脱水環型などがあげられ、更にこれらのジカルボン酸が、作る塩およびエステル類、例えばマレイン酸のカルボキシル基の水素イオンを陽イオンと置換して得られるジアチル酸マレート、ジオクル酸マレート等の塩、微酸フェニル、オロン酸ジエチル、二酢酸ニチレン等のエステルがあげられる。

更には、これらを反応基として高分子に化学活性することにより導入した誘導体別えば、エチレン-(無水)マレイン酸-アクリル酸エチルコポリマー、(無水)マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ポリブタジエンのエステル化物等の高分子誘導体が全て含まれる。

また無水ジカルボン酸誘導体としては、これらの構造的にもとりえる酸性水物とする他に、無水酢酸安息香酸のように異様のカルボン酸誘導体の環成無水物等も全て含むものとする。

これらの添加量としては9.1重量部以下では効果が薄く、3.0重量部以上では、水和金属化合物

BEST AVAILABLE CO

特開昭63-225641(3)

との反応による結合が強過ぎ押出加工性及び押出加工性の外観が悪くなる。

その他の添加物として

本発明の難燃性組成物は所望により、通常使用される添加物例えば硬化防止剤、中和剤、紫外線吸収剤、荷電防止剤、顔料、分散剤、滑剤、増粘剤、充填剤、金属劣化防止剤、流动調整剤など、またリンおよびメスフィン誘導体の燃焼剤、その他の燃焼促進剤、バーオキサイド等の架橋剤、流动調整剤等を含有させることもできる。又は電子線照射処理させることも可能である。

(発明の効果)

本発明の方法に従うと、水和金属化合物とジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の二成分を有する系を混練した場合

(1) ジカルボン酸誘導体は、水和金属化合物の金属イオンと反応し、複合を形成する

(2) 無水ジカルボン酸誘導体は、加熱混練時、水和金属化合物の水分により開環し、それと同時に水和金属化合物を取り込み結合し複合を形成

する場合

のどの製造方法を用いててもよい。これは(C)のジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の固体、液体の形態性状により、(1)(2)(B)のどの製造方法を用いててもよいものとする。

また、従来技術と比べ、炭素粉末による燃焼抑制効果とは全く別の中焼抑制効果であり、目的に応じて燃焼を容易にするため種々の顔料の添加にかかわらずその燃焼抑制効果があるため用途に応じて自由自在にカラーリングが可能である。

(実施例)

以下実施例をあげて説明する。

表に示すように各種成分を容器内に一括混合し、パンパリーロールで混練造粒した。得られた組成物を再度ロールプレスし、各種の測定用試験片を製した。

この試験片を用い水中に投げし、この中へ酸ガスを吹き込み、良酸マグネシウム形成によってひき起こされる表面の白化による変質度、および10%硫酸および3%カセイソーダ水溶液における

する。

以上のように水和金属化合物とジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の二成分により、(A)ジカルボン酸誘導体と水和金属化合物との結合が起こり難燃性組成物の表面の変質および耐薬品性の低下を防止できるものである。製造方法としては、

水和金属化合物、ジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の二成分の反応となるので、特許請求の範囲

(A) オレフィン系樹脂 100重量部

(B) 水和金属化合物 50~300重量部

(C) ジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体 1~30重量部のうち、

(1) (A)(B)(C)を最初から混練製造する場合

(2) (A)(B)をあらかじめ最初に混練し、その後(C)を追加して混練製造する場合、

(3) (B)(C)をあらかじめ混合供給するか、又は、(B)に(C)をあらかじめ表面処理操作を施したもの用意し(A)とこれらを混練製造

する量産化を重点的に調べた。また難燃性として酸素指数を測定し、加工性として押出機による押出加工性を評価した。尚、右端に目標とする性能値を示した。その結果、ジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体の併用した系は、白化度合、硫酸、カセイソーダによる耐薬品性は著しい向上がみられることがわかった。またジカルボン酸誘導体又は無水ジカルボン酸誘導体と水和金属化合物との結合が増し、酸素指数も若干向上し、押出加工性も向上することを見い出した。



BEST AVAILABLE COPY

特開昭63-225641(4)

## 成 分 物

| 配 合 剂                         | 比 例   |       |       | 実 施 例 |       |       |       |       |       |             |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
|                               | 1     | 2     | 3     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7           |
| (1) A 1150                    | 100   |       | 50    | 100   |       |       |       | 50    | 80    | 80          |
| (2) D 9052                    |       | 100   | 50    |       | 100   | 50    | 100   |       |       |             |
| (3) SV-170                    |       |       |       |       |       | 50    |       | 50    |       |             |
| (4) E P S T P                 |       |       |       |       |       |       |       |       | 20    | 20          |
| (5) 水酸化マグネシウム                 | 100   | 200   | 200   | 100   | 100   | 100   | 200   | 200   | 100   |             |
| (6) 水酸化アルミニウム                 |       |       |       |       |       |       |       |       | 200   | 100         |
| (7) P X 8 0 0                 |       |       |       |       |       |       |       | 5     |       |             |
| (8) M-3000-ZG                 |       |       |       | 1     | 4     | 25    | 5     |       |       |             |
| (9) MM-1000-ZG                |       |       |       |       |       |       |       |       | 10    |             |
| (10) イソペン 04                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 10          |
| (11) 硫酸・炭酸用                   | 1.6   | 1.6   | 1.6   | 1.6   | 1.6   | 1.6   | 1.6   | 1.6   | 1.6   | 1.6         |
| (12) DCP                      |       |       | 0.1   |       |       |       |       |       |       | 0.1         |
| (13) 錠 制                      | 黒     | 黒     | 黒     | ナシ    | ナシ    | ナシ    | 黒     | 黒     | 黒     | ナシ          |
| 評 価 项 目                       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | (官能)        |
| (14) 白化度合(20時間)               | 不 可   | 不 可   | 不 可   | 良     | 良     | 優     | 良     | 優     | 優     | 優・良         |
| (15) 93%硫酸による<br>重量変化(%)(wt%) | -32.0 | -54.2 | -39.3 | -12.4 | -13.4 | -10.4 | -13.4 | -21.4 | -11.8 | -18.5<br>以下 |
| 硫酸セイソードによる<br>重量変化(%)(wt%)    | -3.0  | -8.5  | -4.4  | -4.0  | -3.7  | -1.2  | -4.4  | -8.2  | -3.9  | -3.0<br>以下  |
| (16) 酸素吸収量                    | 25    | 27    | 33    | 27    | 27    | 33    | 33    | 32    | 34    | 35<br>以上    |
| (17) 摺出加工性                    | 良     | 良     | 可     | 優     | 優     | 優     | 優     | 優     | 優     | 優・良         |
| 総 合 评 価                       | 不 可   | 不 可   | 不 可   | 良     | 良     | 優     | 良     | 優     | 優     | 優・良         |

(\*) 実施例6の場合、水酸化アルミニウムとして水酸化アルミニウムを使用している為

(14) 試験では硫酸マグネシウムを形成せず色化しなかった。

- |  |  |
|--|--|
| (1) 日本石油化学興業<br>レクスロンEVA                           | (10) ニカラゲ剤<br>イソブチレン-無水マレイン酸共重合体<br>樹脂   |
| (2) 日本石油化学興業<br>ソフトラックス VLDPB                      | (11) 三井化成工業興業<br>サンワックスLTIP 1.0  |
| (3) 三井デュポンボリケミカル興業<br>エチレン-酢酸ビニル共重合体               | チバガイギー興業<br>イルガノックス1075 0.5  |
| (4) 日本合成ゴム興業<br>BRDM                               | 住友化学工業興業<br>スミライザ-WXR 0.3  |
| (5) 総和化学興業<br>キスマスB                                | (12) ジクミルバーオキサイド(過酸化物類似剤)<br>締料 黒の場合<br>VALCAN 96-32 3.0   |
| (6) 国際電工興業<br>ハイジライトH42                            | (13) イオン交換水1Lに5cm×5cm×1mmの<br>ブレスシートを浸漬し、その中へ炭酸ガス<br>100ml/minを吹き込み20時間後に<br>取出しその白化度合(硫酸マグネシウム結<br>晶生成)を目視観察した。 |
| (7) 住友化学工業興業<br>ボンダイン エチレン-無水マレイン酸<br>-アクリル酸共重合体樹脂 | (14) 試験片形状 JIS 3号ダンベル使用、<br>1cm <sup>2</sup> 浸漬日数10日間  |
| (8) 日本石油化学興業<br>無水マレイン化液状ポリブタジエン                   | (15) JIS K7201による  |
| (9) 日本石油化学興業<br>メタクリル化液状ポリブタジエン(即の<br>エステル化合物)     |  |

BEST AVAILARIE

特開昭63-225641(5)

(11) 50mmφ 基部突出量 150 - 160 -  
170 - 180tc L/D 2.5 CR 2.5  
チューブ押出 内径 15φ, 外径 16φ  
評価 便 > 良 > 可 > 不可の順

特許出願人 住友ベークライト株式会社

-309-

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**